

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/NL05/000004

International filing date: 07 January 2005 (07.01.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: NL
Number: 1027068
Filing date: 17 September 2004 (17.09.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 21 February 2005 (21.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

10. 01. 05

KONINKRIJK DER



NEDERLANDEN



Bureau voor de Industriële Eigendom

Hierbij wordt verklaard, dat in Nederland op 17 september 2004 onder nummer 1027068,

ten name van:

DSM IP ASSETS B.V.

te Heerlen

een aanvraag om octrooi werd ingediend voor:

"Werkwijze voor het vervaardigen van gekromde voorwerpen",

en dat de hieraan gehechte stukken overeenstemmen met de oorspronkelijk ingediende stukken.

Rijswijk, 8 februari 2005

De Directeur van het Bureau voor de Industriële Eigendom,
voor deze,

Mw. C.M.A. Streng

UITTREKSEL

- De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het
- 5 vervaardigen van een in meer dan één richting gekromd voorwerp uit een pakket van tenminste één gestapelde laag bevattende polymere vezels door het vervormen daarvan bij verhoogde temperatuur, waarbij de werkwijze omvat het opleggen aan de vezels van een trekspanning, bij een temperatuur gelegen tussen het smelpunt van de vezels bij de opgelegde trekspanning en 20° C daaronder, welke trekspanning
- 10 voldoende hoog is om verstrekking van de vezels te bewerkstelligen. Met deze werkwijze is het mogelijk om ook bij toepassing van vezellagen met een geringe interne en/of onderlinge vervormbaarheid en zonder dat materiaal gecontroleerd de matrijs wordt ingetrokken, in meer dan één richting gekromde voorwerpen te vervaardigen uit vlakke vezellagen zonder dat noemenswaardige ploofvorming
- 15 optreedt.

De uitvinding heeft tevens betrekking op een in meer dan één richting gekromd voorwerp verkrijgbaar met de werkwijze volgens de uitvinding.

1027068

WERKWIJZE VOOR HET VERVAARDIGEN VAN GEKROMDE VOORWERPEN

5 De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het vervaardigen van een in meer dan één richting gekromd voorwerp uit een pakket van tenminste één gestapelde laag bevattende polymere vezels door het vervormen daarvan bij verhoogde temperatuur. De uitvinding heeft tevens betrekking op een in meer dan één richting gekromd voorwerp verkrijgbaar met de werkwijze volgens de
10 uitvinding.

Een dergelijke werkwijze is bekend uit de publicatie "The Smart Blankholder as a Development Tool for the Rubber Forming Process of Continuous Fiber Reinforced Thermoplastics" van C.A.J.R. Vermeeren et al. In de Proceedings van de ICCM, gehouden op van 14-18 juli 2003, San Diego, California.

15 In deze publicatie wordt het probleem van plooivorming bij het vervaardigen van in meer dan één richting gekromde voorwerpen, zoals helmen, uit gestapelde vlakke lagen bevattende polymere vezels, hierna ook kortweg vezellagen, geadresseerd. Als oplossing wordt daar voorgesteld om de omtrek van de vezellagen op een gecontroleerde manier op de bovenzijde van het holle gedeelte van de
20 toegepaste mal in te klemmen zodat op de juiste plaatsen en in geschikte hoeveelheden materiaal in de mal wordt getrokken bij het sluiten van de mal. Als mechanismen voor de vervorming van de vlakke lagen tot een gekromd voorwerp worden, naast het gecontroleerd toelaten dat plaatselijk extra materiaal in de mal wordt getrokken, de tussen en binnen de verschillende lagen optredende afschuiving resp.
25 slip genoemd. Daarnaast speelt bij vezellagen zoals weefsels of breisels uiteraard ook de aanwezige constructierek een rol.

Het gecontroleerd instellen van de plooihouder, d.i. het inklemmingsmechanisme, is een gecompliceerde en tijdrovende zaak. Bovendien is volgens het artikel de mogelijke mate van genoemde afschuiving en slip beperkt en zal
30 vanaf een zeker moment toch plooivorming gaan optreden in het de mal ingetrokken materiaal.

Uit NL 8802114 A is bekend om een plooihouder met cirkelvormige uitsparing toe te passen. Ook in deze publicatie wordt vervormbaarheid van de vezellagen als belangrijke voorwaarde genoemd en is de plooihouder zodanig ingericht
35 dat op de vezellagen een grotere kracht wordt uitgeoefend in de richtingen waarin de vervormbaarheid het grootst is. Bij deze werkwijze is de vezelrichting in alle lagen dan ook bij voorkeur in essentie hetzelfde. Dit impliceert dat ook hier gecontroleerd

materiaal de mal ingetrokken wordt en dat gebruik wordt gemaakt van de optredende afschuiving en slip in het pakket vezellagen.

In NL 9000079 A wordt een vergelijkbare ploo houder als in het voorgaande document toegepast die gecontroleerd klemmend op de matrijs wordt
5 aangebracht. Ook hier wordt bij de vormgeving gebruik gemaakt van de vervormbaarheid van het pakket vezellagen.

De werkwijzen van beide beschreven octrooipublicaties hebben aldus hetzelfde nadeel als hiervoor genoemd.

De uitvinding stelt zich ten doel een werkwijze te verschaffen die dit
10 nadeel niet of in mindere mate bezit.

Dit doel wordt volgens de uitvinding bereikt doordat de werkwijze omvat het opleggen aan de vezels van een trekspanning, bij een temperatuur gelegen tussen het smeltpunt van de vezels bij de opgelegde trekspanning en 20° C daaronder, welke trekspanning voldoende hoog is om versterking van de vezels te
15 bewerkstelligen.

Met deze werkwijze is het mogelijk om ook bij toepassing van vezellagen met een geringe interne en/of onderlinge vervormbaarheid en zonder dat materiaal gecontroleerd de matrijs wordt ingetrokken, in meer dan één richting gekromde voorwerpen te vervaardigen uit vlakke vezellagen zonder dat
20 noemenswaardige plooi vorming optreedt.

Door gebruik te maken van de verstrekbaarheid van de vezels in de vezellagen in plaats van geheel afhankelijk te zijn van vervormbaarheid van de vezellagen en gecontroleerde materiaal toevoer wordt de vereiste vormverandering bij de overgang van vlak naar gekromd in het voorwerp mogelijk gemaakt doordat op elke
25 plaats de vereiste lengteverandering wordt teweeggebracht door de versterking van de daar aanwezige vezels.

Een verder voordeel van de werkwijze volgens de uitvinding is dat de vezels in de lagen in het pakket in meer dan één, zelfs in alle richtingen kunnen liggen, waardoor een plooivrij voorwerp met meer homogene eigenschappen wordt verkregen.

30 In het boven geciteerde artikel van Vermeeren et al. wordt voor de voorspelling van het vervormingsgedrag gebruik gemaakt van een computerprogramma, 'Drape' geheten. Dit programma is geheel gebaseerd op de invloed van vervormingsmechanismen als afschuiving, slip en eventueel een geringe elastische rek of constructie rek.

35 In het doctoraalproefschrift van E.A.D. Lamers, Technische Universiteit Twente (NL) van april 2004, getiteld "Shape distortions in fabric reinforced composite products due to processing induced fibre orientation" wordt eveneens een

vervormingsmodel gebruikt dat uitgaat van afschuiving en waarin wordt aangenomen dat verlenging van de vezels verwaarloosbaar is.

Het inzicht dat de verstrekbaarheid van de vezels als vervormingsmechanisme voor een pakket van vezellagen kan worden gebruikt ontbreekt dus geheel in het onderhavige veld van de techniek.

De werkwijze is gericht op het vervaardigen van in meer dan één richting gekromde voorwerpen. Voorbeelden hiervan zijn onder meer koepels, helmen, ballistische beschermingsplaten voor schouders of andere beschermingsmiddelen voor bijvoorbeeld militairen; en pantserplaten voor automobielen of voor militaire helikopters.

Het voorwerp wordt gevormd uit een pakket van tenminste één laag bevattende polymere vezels. Geschikte polymere vezels zijn vervaardigd uit een polymeer materiaal waarvan de macromoleculen bij een temperatuur onder het smeltpunt, dat wil zeggen in de vaste fase, onder invloed van een aangelegde spanning een zekere mate van ketenslip vertonen. Voorbeelden hiervan zijn onder meer verschillende polyolefinen, zoals bijvoorbeeld polyetheen, polypropreen, en copolymeren daarvan, optioneel met andere monomeren, polyvinylalcohol, en polyamiden en polyesters, met name polyamiden en polyester die tenminste één alifatische monomere eenheid bevatten. Bij voorkeur wordt een polyolefine vezel, met name een polyetheen vezel toegepast. Een polyetheen is vezel is bij voorkeur gemaakt van een lineair polyetheen, d.w.z. een polyetheen met minder dan 1 zijketen, die tenminste 10 koolstof atomen bevat, per 100 C atomen, met meer voorkeur minder dan 1 zijketen per 300 C atomen.

In de werkwijze volgens de uitvinding kunnen verschillende vormen van vezels worden toegepast. Onder vezel wordt hierin begrepen een lichaam met een lengte veel groter dan de dwars dimensies, en omvat een monofilament, een multifilament garen, een strip, lint of bandje, etc. Geschikte vezels zijn onder meer multifilament garens, waarbij dikte en aantal filamenten niet kritisch is. Geschikte garens hebben bijvoorbeeld een titer van 100 tot 4000 dtex. De dikte per filament waaruit de garens zijn samengesteld kan bijvoorbeeld variëren van 0,2 tot 20 dpf. Het is ook mogelijk dat een garen gesponnen uit korte filamenten of stapelvezels wordt toegepast. Bij voorkeur worden echter multifilament garens toegepast.

Bij voorkeur worden z.g. high performance vezels toegepast, dat zijn vezels met hoogwaardige mechanische eigenschappen, in het bijzonder met een treksterkte van ten minste 2 GPa en een trekmodulus van ten minste 50 GPa. Met meer voorkeur bedraagt de treksterkte ten minste 2,5 en zelfs 3 GPa en de modulus ten minste 70 en zelfs 90 GPa. Trekeigenschappen worden bepaald aan vezels met een methode zoals gespecificeerd in ASTM D885M. Het toepassen van vezels met

dergelijke hoge modulus en treksterkte maakt het mogelijk voorwerpen te vervaardigen met zeer goede mechanische en ballistische eigenschappen en een grote bestendigheid tegen inwerking van krachten van buitenaf, zoals helmen.

Niet of minder geschikt voor toepassing in de werkwijze volgens de
5 uitvinding bleken high performance vezels die gebaseerd zijn op polymeren welke lyotroop of thermotroop vloeibaar kristallijn gedrag vertonen, zoals aromatische polyamiden (aramiden), polybenzimidazolen, of polybenzoxazolen. Dit type vezels heeft de gewenste hoge mechanische stijfheid en sterkte, en is daarmee geschikt voor toepassing in voorwerpen zoals helmen; maar vertoont geen of nauwelijks irreversibele
10 rek bij een temperatuur onder het smeltpunt. Om vergelijkbare redenen blijken ook high performance glasvezels en koolstofvezels niet geschikt voor toepassing in de huidige werkwijze.

Verrassenderwijs is gevonden dat sommige vezels met eveneens zeer hoogwaardige mechanische eigenschappen wel geschikt zijn voor toepassing in
15 de werkwijze volgens de uitvinding; met name vezels gebaseerd op ultra-hoog moleculair polyetheen.

Bij voorkeur worden dergelijke sterke vezels vervaardigd uit ultra-hoog moleculair polyetheen (UHPE) toegepast. Onder UHPE wordt verstaan een, bijvoorbeeld lineair, polyetheen met in intrinsieke viscositeit (IV, zoals bepaald aan
20 oplossingen in decaline bij 135 °C) van tenminste 4 dl/g, bij voorkeur tenminste 8 dl/g. De bereiding en eigenschappen van deze vezels zijn in talrijke publicaties beschreven, onder meer in GB 2042414 A en WO 01/73171 A1, en zulke vezels zijn commercieel verkrijgbaar, bijvoorbeeld onder de merknamen Dyneema® van DSM (NL), Spectra® van Honeywell (US).

25 De lagen bevattende vezels, ook wel vezellagen, bevatten bij voorkeur continue vezels. Hieronder wordt verstaan dat ten minste 90% van de vezels zich uitstrekken door de gehele laag, en beginnen en eindigen of omkeren op de buitenomtrek van de laag. Geschikte lagen kunnen de vorm hebben van weefsels, maar kunnen ook z.n. non-wovens zoals unidirectionele lagen zijn waarin de vezels in
30 de laag parallel aan elkaar liggen, of matten waarin de vezels een willekeurige richting hebben. Schering en inslag van weefsels kunnen bestaan uit gelijke of vergelijkbare vezels, maar ook kan in een van beide richtingen een high performance vezel worden toegepast en in de andere richting een vezel met minder goede mechanische eigenschappen. Het weefsel kan gebalanceerd zijn, d.w.z. dat in beide richtingen
35 ongeveer evenveel vezels liggen, maar kan ook niet-gebalanceerd of van een uniweave structuur zijn, dat is een weefsel met unidirectioneel karakter. Geschikte voorbeelden hiervan zijn onder meer beschreven in EP 1144740 B1. De vezels kunnen

aanwezig zijn als monofilamenten maar ook als getwiste of ongetwiste garen bundels.

Bij voorkeur wordt uitgegaan van een pakket van meerdere op elkaar gestapelde vezellagen. Wanneer unidirectionele lagen worden toegepast maken de vezelrichtingen in elke laag bij voorkeur een hoek met die in de aangrenzende laag of
5 lagen, bij voorbeeld ongeveer 90°. In een bijzondere uitvoeringsvorm zijn de vezelrichtingen gelijkmatig verdeeld in het pakket. Dit geeft bij de vormgeving een meer isotrope verdeling van de uitgeoefende krachten en daarmee een voorwerp dat meer homogeen is in zijn eigenschappen.

De vezellaag kan bestaan uit enkel vezels, maar ook kan de laag
10 bestaan uit vezels en tot 50 massa% van een binder, bijvoorbeeld een geschikt polymeer, als matrix, waarin de vezels zijn ingebed. De term binder heeft hier betrekking op een materiaal dat de vezels geheel of gedeeltelijk omhult en de vezels bij elkaar houdt tijdens en na verwerking. De binder kan een matrix materiaal zijn, maar ook een plakstrip die onder een hoek met de vezelrichting loopt. Een binder kan
15 zijn aangebracht vanuit verschillende vormen, bij voorbeeld als een folie maar ook als een polymere smelt, een suspensie of oplossing; enkel op bepaalde plaatsen of homogeen verdeeld over de vezels. Ook kan een combinatie van verschillende binders worden toegepast. Geschikte binders zijn beschreven in bijvoorbeeld EP 0191306 B1, EP 1170925 A1, en EP 0683374 B1.

20 Bij voorkeur is de binder een polymeer materiaal, thermohardend of thermoplastisch of een mengsel daarvan, en bij voorkeur is de rek tot breuk van het materiaal groter dan de maximale verstrekking die de vezels ondergaan tijdens het vormen van de lagen tot een gekromd voorwerp. Als voorbeeld van deze maximale verstrekking kan het navolgende dienen: bij het vervaardigen van een halve bol
25 vanuit vlakke lagen zullen de vezels ten hoogste worden verlengd met een factor $\frac{1}{2} \pi$, hetgeen overeenkomt met een verstrekkgraad van ca 1,6.

Geschikte polymere binders zijn bijvoorbeeld die, welke in WO 91/12136 A1 (pagina 15-21) daarvoor worden genoemd. Als thermohardende polymeren worden bij voorkeur vinyl esters, onverzadigde polyesters, en epoxy- of
30 fenolharsen toegepast. Als thermoplastische binders zijn bijvoorbeeld polyurethanen, vinyl polymeren, polyacrylaten, polyolefinen of thermoplastisch elastomere blok-copolymeren zoals polyisopreen-polyetheen-buteen-polystyreen of polystyreen-polyisopreen-polystyreen blok-copolymeren toegepast. In een speciale uitvoeringsvorm bestaat de binder in hoofdzaak uit een thermoplastisch elastomeer,
35 dat bij voorkeur de individuele filamenten in de vezels bedekt en een trekmodulus (bepaald volgens ASTM D638 bij 25° C) heeft van minder dan 40 MPa. Een dergelijke binder resulteert in een laag met hoge flexibiliteit, en in een voorwerp met

een combinatie van stijfheid en taaiheid. Voor het maken van voorwerpen zoals helmen, die bescherming moeten bieden tegen diverse objecten, onder meer tegen inslag van kogels, wordt bij voorkeur een binder materiaal van hogere stijfheid gebruikt; of wordt aan het pakket een ander materiaal toegevoegd dat de stijfheid van het gekromde voorwerp verhoogt.

Als de binder in de vezellaag kan ook een folie worden toegepast, bij voorkeur van een thermoplastisch materiaal, bijvoorbeeld polyolefine zoals polyetheen, polypropreen of co-polymeren daarvan, polytetrafluorethyleen, polyesters, polyamiden, of polyurethanen, inclusief thermoplastisch elastomere versies van genoemde polymeren en met meer voorkeur polyetheen, bij voorkeur met een smeltpunt lager dan dat van de vezels, welke folie bij een temperatuur waarbij de vervaardiging van het voorwerp plaatsvindt dan smelt en de vezels geheel of gedeeltelijk kan bedekken of omhullen. Geschikte films hebben een dikte van bijvoorbeeld minder dan 20, 15 of zelfs minder dan 10 micron dik. Dergelijke folies kunnen ook worden toegepast als buitenlagen op een stapel van unidirectionele vezellagen die reeds een binder, bijvoorbeeld een matrixmateriaal, bevatten.

Bij voorkeur is de hoeveelheid binder in een vezellaag ten hoogste 30 massa%, met meer voorkeur ten hoogste 25, 20, of zelfs ten hoogste 15 massa%, dit aangezien de vezels het meeste bijdragen aan de gewenste mechanische c.q. ballistische eigenschappen van het voorwerp.

In een bijzondere uitvoeringsvorm bevat de vezellaag enkel vezels, welke vezels voorafgaande aan of tijdens de werkwijze volgens de uitvinding door een combinatie van temperatuur, druk en tijd met name aan het oppervlak gedeeltelijk smelten en met elkaar samenvloeden, ook wel sinteren genoemd. Doordat de vezels onder spanning worden gehouden wordt voorkomen dat de goede mechanische eigenschappen verloren gaan of al te zeer afnemen ten gevolge van moleculaire relaxaties. Dergelijke voorwerpen met gesinterde vezellagen zijn in hoge mate transparant voor radarstralen, en daarom geschikt voor toepassing in bijvoorbeeld z.g. radomes, die ook sterk dubbel gekromd zijn.

Het pakket kan uit zoveel vezellagen opgebouwd worden tot de gewenste dikte bereikt is. In principe zijn vele verschillende vezel configuraties in de vezellagen, alsook combinaties, mogelijk bij de werkwijze volgens de uitvinding. Opties zijn diverse weefsels, niet geweven structuren (non-wovens) met willekeurig of unidirectioneel georiënteerde vezellagen. Dit is een voordeel boven de bekende werkwijze, waarbij de vormgeving bijna uitsluitend tot stand komt door afschuiving in het vlak, hetgeen moeilijk wordt wanneer in het uitgangsmateriaal meer dan één

vezelrichting voorkomt. Met name in geval de individuele lagen waaruit het pakket opgebouwd is meer dan twee vezelrichtingen hebben is plooi-vrije productie met de bekende werkwijze vrijwel onmogelijk. Bij de werkwijze volgens de uitvinding is er geen beperking met betrekking tot het aantal vezelrichtingen, maar veel verschillende
5 vezelrichtingen zelfs een voordeel omdat dan een voorwerp met zeer homogene elgenschappen wordt verkregen.

Voor toepassing in zogenaamde ballistische voorwerpen, zoals helmen, die bedoeld zijn om projectielen te stoppen is het een voordeel om relatief dunne individuele vezellagen, bijvoorbeeld unidirectionele lagen, toe te passen. Meer
10 dunne lagen geven in het algemeen een beter resultaat dan een pakket met minder maar dikkere lagen, bij een gelijk totaal-gewicht. Bij voorkeur is een individuele vezellaag dunner dan 0,1 mm, met meer voorkeur dunner dan 0,05 mm en met nog meer voorkeur dunner dan 0,03 mm.

Het pakket van vezellagen kan een losse stapeling van lagen zijn die
15 niet aan elkaar zijn gehecht, maar ook een plaat waarin de lagen onderling aan elkaar gehecht zijn, bijvoorbeeld als gevolg van een voorafgaande stap waarin losse lagen tot een geheel zijn gemaakt met behulp van bijvoorbeeld plakmiddelen, en/of door de lagen in een pers onder druk en bij verhoogde temperatuur beneden het smeltpunt van de vezels op elkaar te drukken. In het eerste geval omvat de werkwijze volgens de
20 uitvinding bij voorkeur tevens een stap waarin de lagen onder druk en bij verhoogde temperatuur beneden het smeltpunt van de vezels op elkaar worden gedrukt. Deze stap kan direct volgen op het opleggen van een trekspanning, of daar geheel of gedeeltelijk mee samen vallen. Hechting tussen los gestapelde vezellagen kan het gevolg zijn van de aanwezigheid van een binder in de vezellagen, van het eerder
25 genoemde sintereffect, of het gevolg van de aanwezigheid van verdere lagen in het pakket, zoals een laag hechtmiddel, bijvoorbeeld in de vorm van een folie zoals eerder beschreven.

Het gewenste aantal met de gewenste vezelrichting op elkaar gestapelde vezellagen wordt in de gewenste vorm gebracht door het vervormen
30 daarvan bij verhoogde temperatuur ('thermisch vervormen'). Dit vervormen kan plaatsvinden met daarvoor op zich bekende technieken zoals vormgeven met behulp van een verwarmd stempel en desgewenst een complementaire moedermatrijs. Hierbij worden de vezellagen over een opening in een ondersteunend oppervlak, in het bijzonder over een matrijsopening gelegd en buiten de opening op het ondersteunend
35 oppervlak slipvrij vastgeklemd met behulp van een plooihouder met gesloten omtrek. Onder slipvrij vastklemmen wordt hier verstaan het met zodanige kracht tegen het ondersteunend oppervlak drukken dat, onder de krachten die door het hierna te

beschrijven onder trekspanning zetten van de vezels worden uitgeoefend op de ingeklemde vezellagen, de vezellagen op hun plaats blijven en, in tegenstelling tot de bekende werkwijzen, niet of slechts in zeer geringe mate de matrijs worden ingetrokken. De maximale intrekking is bij voorkeur zodanig dat ten hoogste 30% en bij
5 voorkeur ten hoogste 20%, van de verlenging die de vezellagen moeten ondergaan bij het thermisch vervormen een gevolg is van het slippen van de vezellagen van onder de plooihouder, en dus tenminste 70%, bij voorkeur 80% het gevolg is van het verstrekken van de vezels.

Hieraan wordt de stempel met de gewenste vorm loodrecht op de
10 vezellagen gebracht en door de opening gedrukt, waarbij het stempel een kracht uitoefent op het binnen de gesloten omtrek gelegen gedeelte van de lagen loodrecht op het door de omtrek bepaalde vlak. De vezels komen hierdoor onder een trekspanning te staan.

Voor het inklemmen met de plooihouder worden de vezellagen, bijvoorbeeld in
15 een oven, op een temperatuur gebracht, welke onder het smeltpunt van het vezelpolymeer is gelegen, of de lagen worden nadat ze zijn ingeklemd op de gewenste temperatuur gebracht, bijvoorbeeld door infrarood verwarming of door hete lucht. Deze temperatuur is bij voorkeur gelijk aan de hierna te definiëren temperatuur van de stempel en de eventuele matrijs.

20 De stempel en de eventuele matrijs zijn op een temperatuur gebracht welke is gelegen tussen een temperatuur ten hoogste 10 °C boven het smeltpunt van het vezelpolymeer en een temperatuur ten hoogste 20 °C en bij voorkeur ten hoogste 15 °C onder dit smeltpunt. Door het contact van de verwarmde stempel met een buitenste vezellaag nemen deze laag en de verdere lagen een temperatuur aan gelegen tussen
25 het smeltpunt van het vezelpolymeer en een temperatuur ten hoogste 20° onder dit smeltpunt.

De stempel mag een hogere temperatuur hebben dan het smeltpunt van het vezelpolymeer op zichzelf omdat het smeltpunt van de vezels toeneemt wanneer deze onder spanning komen te staan, wat het geval is wanneer de stempel
30 met kracht door de opening wordt gedrukt.

De door de stempel op de vezellagen uitgeoefende kracht leidt tot een trekspanning in de vezels die, mits voldoende groot, in het genoemde temperatuurbereik leidt tot het optreden van irreversibele rek of verstrekking van de vezels. De opgelegde spanning dient daartoe bij voorkeur te zijn gelegen tussen 5 en
35 90% van de treksterkte van de vezels. De daarvoor benodigde door de stempel uit te oefenen kracht op het pakket wordt bepaald door de hoeveelheid vezels in de lagen en de treksterkte daarvan. Bij voorkeur bedraagt de opgelegde spanning ten minste 10 of

zelfs 20 % van de treksterkte van de vezels en ten hoogste 80 of zelfs 70 % daarvan. Een hogere spanning gaat relaxatie van de vezels tegen.

De verstrekking zal sneller verlopen naarmate de temperatuur dichterbij het actuele smeltpunt van de vezel, dat is het smeltpunt bij de opgelegde spanning, is gelegen en de opgelegde vezelspanning groter is. Naarmate de verstrekking langzamer verloopt neemt de kans op moleculaire relaxatie in de vezels toe, hetgeen nadelig is voor de sterkte en de modulus van de vezels en daarmee voor de eigenschappen van het te vormen voorwerp. Een temperatuur boven het actuele smeltpunt leidt tot verlies van de goede eigenschappen van de vezels en een opgelegde spanning boven de treksterkte van de vezels leidt tot vezelbreuk.

In een bijzondere uitvoeringsvorm van de werkwijze volgens de uitvinding wordt het intrekken van vezellagen in de matrijs voorkomen doordat de vezels in verschillende richtingen om een stevig raamwerk zijn gewikkeld, en zo de verschillende lagen vormen. Indien het raamwerk niet wordt vervormd, resulteert door de opgelegde trekspanning enkel verstrekking van de gewikkelde vezels, zonder gebruik van een additionele plooihouder.

Met de bovenstaande aanwijzingen is de vakman in staat een geschikte combinatie van temperatuur en vezelspanning te kiezen om in een gewenst tijdsinterval de vereiste verstrekking in de vezels teweeg te brengen. In het algemeen zal de gewenste vervorming en verstrekking plaats vinden in ongeveer 1 tot 40 minuten, bij voorkeur ongeveer 2 tot 30 minuten, voor een pakket dat vezels gemaakt van ultra-hoog molecuulair polyetheen bevat, afhankelijk van temperatuur, trekspanning en mate van te bereiken vervorming.

Indien het pakket dat wordt toegepast in de werkwijze volgens de uitvinding een plaat van onderling aan elkaar gehechte lagen is, zoals een voorgeperst pakket, is het gebruik van een complementaire mal of matrijs optioneel. Het voordeel van wel toepassen van een matrijs en onder druk brengen is een verdere verbetering van de eigenschappen van het gevormde voorwerp. Als het pakket dat wordt toegepast een losse stapeling van vezellagen is wordt bij voorkeur een complementaire matrijs gebruikt, zodat in een volgende stap, die ook deels kan samenvallen met de stap van verstrekken van vezels onder invloed van de strekspanning, het pakket door de combinatie van stempel en matrijs onder druk wordt gebracht bij een verhoogde temperatuur beneden het smeltpunt van de vezels, en een voorwerp wordt verkregen waarin de vezellagen aan elkaar zijn gehecht of verbonden. De druk die wordt aangebracht op het pakket kan in een breed gebied liggen, bijvoorbeeld tussen ongeveer 0,1 MPa en ongeveer 30 MPa, waarbij een hogere druk betere resultaten geeft.

Om ongewenste relaxatie processen van de vezels te vermijden en een betere maatvoering van het voorwerp te bereiken, wordt het voorwerp na vormen en eventueel onder druk brengen bij voorkeur afgekoeld terwijl de stempel op zijn plaats wordt gehouden, bij voorkeur tot het voorwerp een temperatuur lager dan
5 ongeveer 80 °C heeft.

Een aanvullend voordeel van de werkwijze volgens de uitvinding is nog dat door de verstrekking de mechanische eigenschappen van de vezels zelfs nog kunnen verbeteren, in het bijzonder wanneer relaxatie wordt voorkomen.

Een verder voordeel is dat met de werkwijze volgens de uitvinding
10 gemakkelijk meerdere producten uit een pakket tegelijk gemaakt kunnen worden met behulp van een meervoudige stempel en mal. Bij de bekende werkwijze treedt veel verschuiving van vezellagen tijdens indrukken van de stempel op. Indien dan meer producten tegelijk gemaakt worden uit één pakket, zou door vervorming van de lagen in het pakket de kwaliteit van het gevormde voorwerp negatief beïnvloedt worden. Bij
15 de werkwijze volgens de uitvinding kunnen dus tegelijk meerdere voorwerpen van hogere kwaliteit, en met minder randverliezen van materiaal uit één pakket worden vervaardigd.

Een met de werkwijze volgens de uitvinding vervaardigd voorwerp onderscheidt zich van voorwerpen, die met de bekende werkwijzen zijn vervaardigd,
20 waarin intrekking in de matrijs, afschuiving en slijp de vervormingsmechanismen zijn, door een meer homogene structuur. Het voorwerp is ploolvrij, dat wil zeggen dat het geen of nauwelijks plooien bevat en ook zijn de hoeken tussen vezels in twee aansluitende lagen minder verschillend over het gehele voorwerp. In de bekende voorwerpen zijn in genoemde parameters duidelijke verschillen zichtbaar door het
25 ongelijkmatig intrekken en vervormen van de vezellagen in de matrijs onder de plooihouder vandaan en door de opgetreden afschuiving en onderlinge slijp, resulterend in inhomogeniteit van eigenschappen over het voorwerp.

De uitvinding heeft daarom tevens betrekking op een in meer dan één richting gekromd voorwerp, verkrijgbaar met de werkwijze volgens de uitvinding
30 zoals hiervoor beschreven.

Een karakteristiek kenmerk van de uitvinding is dat de vezels uitrekken tijdens het vormgevingsproces. De mate van uitrekking verschilt voor de vezels in verschillende posities van het voorwerp. Bij het uitrekken wordt de diameter van de vezels kleiner, omdat het vezelvolume vrijwel niet verandert. Een kenmerk van
35 het voorwerp, verkrijgbaar met de werkwijze volgens de uitvinding, is dat de gemiddelde diameter van de vezels in het voorwerp kleiner is dan de gemiddelde diameter van de vezels in het uitgangspakket. Gewoonlijk vertoont de vezeldiameter

een statistische spreiding. De gemiddelde diameter wordt hier gedefinieerd als die diameter waarvan de meeste vezels voorkomen. In andere woorden, die diameter waarbij de piek in een grafische presentatie van een statistische distributie van vezeldiameters het hoogste is (filament diameter histogram). De filament diameter verdeling van vezels kan bijvoorbeeld worden bepaald met een optische methode in combinatie met beeld analyse, bijvoorbeeld met een OFDA 100 automated projection microscope volgens de instructies van de leverancier Hornik Fibertech (CH). In geval van een geperste plaat van vezellagen of een gevormd voorwerp kan een coupe worden gemaakt, een dwarsdoorsnede waarop de vezeldoorsneden met een microscoop, bijvoorbeeld een lichtmicroscoop of een elektronenmicroscoop, zichtbaar zijn.

Een in meer dan één richting gekromd voorwerp, verkrijgbaar met de werkwijze volgens de uitvinding vertoont op verschillende posities verschillende gemiddelde vezeldiameters, volgens bovengenoemde definitie, waarbij het verschil tussen de grootste en de kleinste gemeten gemiddelde waarde tenminste 7% is (overeenkomend met ongeveer 15% verschil in verlenging). De grootste gemeten waarde komt dan vrijwel overeen met de uitgangswaarde van de gemiddelde vezeldiameter van de vezels in de vezellagen van het pakket. Dit geldt speciaal indien het voorwerp is verkregen uit een pakket vezellagen dat voor aanbrengen van de trekspanning vezels van één bepaalde gemiddelde vezeldiameter bevatte. De uitvinding heeft daarom ook betrekking op een gekromd voorwerp dat vezels met een dergelijk verschil in diameter bevat. Bij voorkeur is het verschil meer dan 10%, met meer voorkeur meer dan 15% (overeenkomstig met ca. 30% verschil in verlenging) en met de meeste voorkeur meer dan 25%.

CONCLUSIES

- 5 1. Werkwijze voor het vervaardigen van een in meer dan één richting gekromd voorwerp uit een pakket van tenminste één gestapelde laag bevattende polymere vezels door het vervormen daarvan bij verhoogde temperatuur, met het kenmerk dat de werkwijze omvat het opleggen aan de vezels van een trekspanning, bij een temperatuur gelegen tussen het smeltpunt van de vezels bij de opgelegde trekspanning en 20° C daaronder, welke trekspanning voldoende hoog is om verstrekking van de vezels te bewerkstelligen.
- 10
- 15 2. Werkwijze volgens conclusie 1, waarin de temperatuur is gelegen tussen het smeltpunt van de vezels bij de opgelegde trekspanning en 15 °C daaronder.
- 20 3. Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, waarin de trekspanning is gelegen tussen 5% en 90% van de treksterkte van de vezels.
- 25 4. Werkwijze volgens een der conclusies 1-3, waarin de vezels polyetheenvezels zijn met een treksterkte van tenminste 2 GPa en een modulus van tenminste 50 GPa.
- 30 5. Werkwijze volgens een der conclusies 1-4, waarin de vezels in een laag in hoofdzaak onderling parallel liggen.
- 35 6. Werkwijze volgens conclusie 5, waarin de vezels in een laag onder een hoek liggen met de vezels in een aangrenzende laag.
7. Werkwijze volgens conclusie 6, waarin het pakket tenminste 3 lagen bevat en de richting van de vezels gelijkmatig is verdeeld over 360°.
8. Werkwijze volgens een der conclusies 1-7, waarin de lagen 0 tot 50 massa% van een binder voor de vezels bevatten ten opzichte van het totaal van vezels en binder.

9. Werkwijze volgens een der conclusies 8, waarin de hoeveelheid binder ten hoogste 25 massa% bedraagt.

5

10. Werkwijze volgens een der conclusies 8-9, waarin de binder een polyetheen folie is.

11. Werkwijze volgens een der conclusies 1-10, waarin het voorwerp een helm is, of koepelvormig is.

10

12. Werkwijze volgens een der conclusies 1-11, waarin de trekspanning wordt opgelegd door het fixeren van een buitenomtrek van het pakket en waarin op een binnen de buitenomtrek gelegen gedeelte van de lagen een kracht wordt uitgeoefend welke loodrecht op het door de buitenomtrek bepaalde vlak.

15

13. Voorwerp, verkrijgbaar volgens de werkwijze van een der voorgaande conclusies.

20

14. Voorwerp volgens conclusie 13, waarin het voorwerp een helm is.

15. Plooi-vrij, in meer dan één richting gekromd voorwerp, omvattende tenminste één laag bevattende polymere vezels, welk voorwerp op verschillende locaties een verschillende gemiddelde vezeldiameter, dat is de diameter waarvan de meeste vezels voorkomen, vertoont, waarbij het verschil tussen de grootste en de kleinste gemiddelde waarde tenminste 7% is.

25